

51

Int. Cl. 2:

C 01 G 3/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

DT 27 01 253 A 1
DE 27 01 253 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 01 253

21

Aktenzeichen: P 27 01 253.9

22

Anmeldetag: 13. 1. 77

23

Offenlegungstag: 21. 7. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

14. 1. 76 Österreich A 214-76

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer (II)-Sulfat

71

Anmelder: Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf AG, Braunau am Inn, Oberösterreich (Österreich)

72

Vertreter: Hain, L., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

73

Erfinder: Bertha, Josef, Ing., Brixlegg (Österreich)

DT 27 01 253 A 1

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat, insbesondere als fungizides Spritzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß eine gereinigte ammoniumsulfathaltige konzentrierte Kupfersulfat-Lösung von mindestens 50 - 100 g Cu/l mit konzentriertem Ammoniak oder NH_3 -Gas so gefällt wird, daß der pH-Wert 6,0 - 6,5 nie überschritten und ein hellblaues, basisches Kupfer(II)-sulfat mit der Zusammensetzung $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= 4 Moleküle $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1 Molekül H_2O) erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Kupfersulfat-Lösung vor der Fällung durch Anfüllung mit konzentriertem Ammoniak (ca. 1-2% von der zur Hauptfällung benötigten Ammoniakmenge), längeres Stehenlassen (am besten über Nacht) und Filtrieren gereinigt werden muß.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oben gefällte hellblaue basische Kupfer(II)-sulfat filtriert, gewaschen und der Kuchen getrocknet wird, wobei unter H_2O -Abspaltung feinkörnige hellgrüne Produkte der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden, je nach den Trockenbedingungen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hellblaue Fällung durch mehrstündiges Stehen sich unter Aufnahme von CuSO_4 aus der Mutterlauge in ein feinkörniges hellgrünes Produkt umwandelt, das sich aus einem Gemisch von dibasischem und tribasischem Kupfersulfat zu-

• 1.

sammensetzt, z.B. $36\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 13\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (= 10 Moleküle $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 3 Moleküle $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$).

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hellblaue Fällung filtriert, der erhaltene hellblaue Kuchen zu einer dickflüssigen Suspension angerührt und mit Spuren an Cu^{++} -Ionen versetzt wird, wobei nach längerer Zeit die Umwandlung in ein feinkörniges hellgrünes Produkt unter Eindickung der Suspension erfolgt und dabei unter H_2O -Abspaltung ein Gemisch aus den drei Produkten $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ entsteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung besonders langsam erfolgt, wobei als Zwischenprodukt ein hellgrünes, CuSO_4 -reiches basisches Kupfer(II)-sulfat vom Typus $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung verdünnt wird, so daß die Umwandlung in das hellblaue basische Kupfer(II)-sulfat $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unter Abspaltung von CuSO_4 eintreten kann, welches nach den Ansprüchen 3, 4 und 5 weiterbehandelt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das hellgrüne CuSO_4 -reiche basische Kupfer(II)-sulfat vom Typus $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ filtriert, der Kuchen mit Wasser zu einer Suspension angerührt wird, so dann nach einiger Zeit sich auch hier die hellblaue Form des tribasischen Kupfer(II)-sulfates $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unter Abspaltung von CuSO_4 bildet, welche nach den Ansprüchen 3, 4 und 5 weiterbehandelt werden kann.

- 3 -

11. Januar 1976 /m

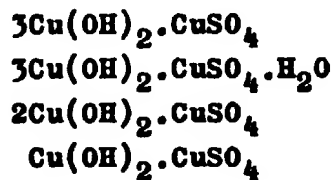
Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Aktiengesellschaft, Braunau a.I. (Österreich)

Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-Sulfat

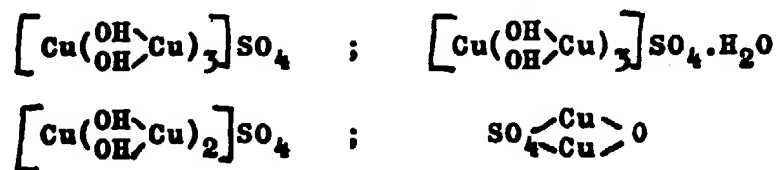
I Einleitung

Die basischen Kupfer(II)-sulfate sind chemische Verbindungen, die sich vom Kupfersulfat ableiten und durch Fällung von Kupfersulfat mit Basen, entstehen.

Die wichtigsten davon sind:



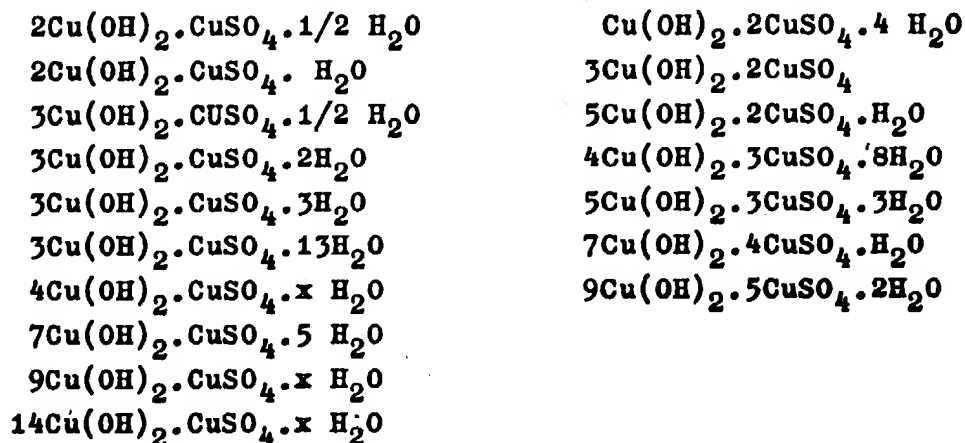
Konstitution: Es handelt sich bei diesen Verbindungen um sogenannte Hexolsalze. Sie besitzen die nachfolgende Struktur:



- 4 -

Diese basischen Kupferverbindungen kommen auch als Minerale in der Natur vor und sind, mit Ausnahme der monbasischen Verbindung, gegen Wasser sehr beständig, praktisch unlöslich. Die Verbindung $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ zerfällt in wässriger Lösung, je nach den Bedingungen, in dreibasisches bzw. zweibasisches Kupfersulfat.

Außer diesen Verbindungen sind noch eine Reihe anderer basischer Kupfersulfate bekannt, die aber zumeist Gemische obiger Verbindungen darstellen:



Die Kupferkalkbrühe (Bordeauxbrühe) enthält als wirksamen Bestandteil Kupfer in Form von basischen Kupfersulfaten, z.B. $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in feinstkörniger Form.

Sie wird hergestellt durch Versetzen von Kalkmilch mit einer Kupfersulfatlösung (Vitriol) bestimmter Konzentration und enthält neben den basischen Sulfaten auch noch die der Umsetzung entsprechende Menge an Gips. Der Kupferwert liegt bei 35% Cu.

Diese Brühe zählt zu den ältesten Schädlingsbekämpfungsmitteln (auf Kupferbasis) im Obst- und Weinbau und wird heute noch in verschiedenen Weinbaugebieten zur Bekämpfung der Peronospora verwendet.

Die Bordeauxbrühe wird gegenwärtig immer mehr verdrängt durch Kupferspritzmittel auf der Basis Kupferoxychlorid, die in der Anwendung viel einfacher und weniger umständlich sind. Die pulverförmigen Handelsprodukte werden mit wenig Wasser angerührt, mit Wasser auf die vorgegebene Konzentration verdünnt und man erhält in kürzester Zeit eine gebrauchsfertige Spritzbrühe. Die Mischanlagen in den Weinbauorten für die Herstellung der Bordeauxbrühe wurden dadurch überflüssig. Außerdem ist es durch die industrielle Fertigung möglich, den pH-Wert der Oxychlorid-Spritzmittel im neutralen Bereich zu halten, damit bei der Anwendung auf der Pflanze keine Verbrennungen auftreten können.

Allerdings zeigte sich, daß bei der Anwendung von Kupferoxychlorid-Spritzmitteln trotzdem noch Blattschäden und andere ungünstige Nebenerscheinungen auftreten können.

Dem Wirkstoff der Kupferkalkbrühe, dem Kupferoxysulfat, schreibt man aber eine mildere Wirkung zu, d.h. weniger ungünstige Nebenerscheinungen, aber volle Wirksamkeit als Fungicid.

Aus diesem Grunde besteht die erfindungsgemäße Aufgabe darin, neben den bereits gut eingeführten Kupferoxychlorid-Präparaten mit 50,0% Cu-Gehalt auch Kupferoxysulfat-Präparate mit 50,0% Cu zu erzeugen, die wegen ihrer milden Wirkung in Pulverform gehandelt werden und dieselben Vorteile in der praktischen Anwendung aufweisen sollen, wie die Kupferoxychlorid-Spritzmittel. Auch gute Schwebefähigkeit (Dispergierfähigkeit), Regenbeständigkeit (Haftfähigkeit), Feinstkörnigkeit und Unlöslichkeit in Wasser werden von einem guten Kupferspritzmittel verlangt.

- 6.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von basischem Kupfersulfat für fungicide Zwecke ist besonders zu berücksichtigen, daß das Erzeugnis die größtmöglichste Feinstkörnigkeit (0,1 mü bis max. 2 mü die Hauptmenge) aufweist, weil die Wirksamkeit des Oxysulfates als Fungicid abhängig ist von der Korngröße der Oxysulfat-Teilchen.

Verschiedene basische Kupfersulfate (z.B. das monobasische Kupfersulfat) sind instabil und zersetzen sich mit Wasser. Es ist daher darauf zu achten, daß nur beständige Komplexe, die sich chemisch stabil verhalten, ausgewählt werden.

Um ein Kupferoxysulfat mit diesen oben angeführten Eigenschaften herstellen zu können, mußte erst ein Fällverfahren entwickelt werden. Als Base stand konzentriertes Ammoniak zur Verfügung.

Bisher konnte feinstkörniges basisches Kupfersulfat nur erzeugt werden durch Fällen sehr verdünnter Kupfersulfatlösungen mit verdünnten Ammoniak-Lösungen (oder Gas). Dies erforderte riesige Apparaturen und machte dadurch die industrielle Fertigung unrentabel.

Demgegenüber wurden nun Fällverfahren entwickelt, die von obigen grundverschieden sind und als Ausgangsprodukte hochkonzentrierte CuSO₄-Lösungen (ca. 75 bis 100 g Cu/l bzw. bis zur Sättigungsgrenze) und konzentrierte Ammoniak-Lösungen (0,90-0,92) oder NH₃-Gas verwenden.

Die dabei anfallenden Fällungsprodukte entsprechen allen oben genannten Anforderungen und sind daher für den Einsatz als Fungicid im Wein- und Obstbau sehr gut geeignet.

Die Filtrate der Kupferoxysulfat-Fällungen sind hochkonzentriert an Ammonsulfat und ermöglichen dadurch eine

.3-

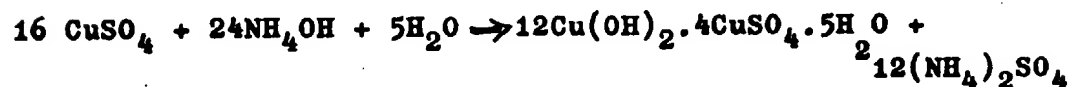
billigere Aufarbeitung dieser Ablaugen. Das Ammonsulfat kann als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Anstelle von wässrigen Ammoniak-Lösungen kann auch NH_3 -Gas als Fällungsreagenz genommen werden.

II Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat

1. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat durch Direktfällung von konzentrierten CuSO_4 -Lösungen (85-100 g Cu/l) mit konzentriertem Ammoniak (0,90-0,92) oder NH_3 -Gas

Gekennzeichnet: Direkte Ausfällung des tribasischen Kupfer(II)-sulfates $\underline{12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$



Prinzip: Durch Anfällung mit Ammoniak vorgereinigte CuSO_4 -Lösungen (umkristallisieren genügt als Reinigungsmethode nicht!) werden bei 20-30°C (vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen, um feinkörnigere Produkte zu erhalten) unter intensiver Rührung durch rasche Zugabe von konzentriertem Ammoniak so gefällt, daß der pH-Wert von ca. 6,0-6,5 nie überschritten wird. Erhält eine hellblaue Fällung und nach dem Filtrieren und Waschen einen hellblauen Kuchen, der beim Trocknen unter Einhaltung bestimmter Trocknungsvorschriften, hellgrün wird.

Beschreibung des Verfahrens:

Anfällung: Versuche zeigten, daß für das Gelingen dieser Fällmethode unbedingt vorgereinigte CuSO_4 -Lösungen ent-

scheidend sind. Umkristallisieren genügt nicht! Am besten bewährte sich eine Anfällung mit ca. 1% Ammoniak (bezogen auf die zur Fällung benötigten Menge Ammoniak). Diese Anfällung wurde über Nacht stehengelassen, filtriert und die gereinigte, klare CuSO_4 -Lösung dem Hauptfällbehälter zugeleitet.

Metall-Verunreinigungen verhindern die angestrebte Hellblaufärbung der Fällung und des Kuchens. Es bilden sich grobkristalline, grünblaue bzw. blaugüne Produkte, die unbrauchbar sind. Es ist wichtig, daß die Lösung vor der Fällung klar und auch frei ist von Kristallkeimen (z.B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Krist.), die ebenfalls, wie die Temperatur, die kristalline Struktur des Fällproduktes sehr stark beeinflussen.

Die Fälltemperatur soll zwischen 20 und 30°C liegen. Sie steigt während der Fällung (exotherm) stark an und beträgt am Fällungsende um ca. 8 - 10°C mehr als am Fällungsbeginn. Die Zugabe der äquivalenten Menge Ammoniak soll, unter intensiver Rührung, sehr schnell erfolgen (Hauptmenge in ca. 3 - 5 Minuten).

Die rasche Ammoniak-Zugabe hat den Zweck, die Bildung von CuSO_4 -reichen, basischen Kupfersulfaten im $\text{CuSO}_4/\text{NH}_4$ -sulfat-Medium zu verhindern, bzw. durch ein großes OH-Ionenangebot die labilen CuSO_4 -reichen basischen Cu-sulfate aufzuspalten.

Der Ammoniakzulauf muß so gesteuert werden, daß wohl lokale Tetramminsulfat-Bildung eintreten kann, aber der pH-Wert der Gesamtfällung nie über 6,5 ansteigt. Durch intensive Rührung und eventuelles Einleiten von Luft wird dieses Vorhaben begünstigt. Die bei der Schnellfällung trotzdem noch gebildeten CuSO_4 -reichen basischen Kupfersulfate in Form von Flocken sind jedoch sehr labil und zerfallen sehr

9.

leicht nach kurzer Rührdauer unter CuSO_4 -Abspaltung (Fällung wird saurer!) und gleichzeitigem Ansteigen der Viskosität der Fällung. Durch weitere Ammoniak-Zugabe kann ein Teil des dabei freigewordenen Cu^{++} wieder nachgefällt werden.

Die so gewonnene hellblaue Fällung setzt sich über Nacht kaum ab und zeigt deutlich feinkristalline Struktur. Das Filtrat dieser Fällung enthält ca. 1-3 g Cu/l.

Durch Aufschlämmen des hellblauen Kuchens mit Alkohol, Absaugen und Trocknen bei ca. 50°C erhält man ein hellblaues Pulver mit den Cu-Werten von ca. 53,30 - 53,60% Cu und einem SO_4 -Gehalt von ca. 20,20%.

Entspricht einer Zusammensetzung von:

<u>$12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u> 53,53 % Cu
 20,23 % SO_4

Diese neue Kupferoxysulfat-Verbindung ist ein Gemisch von $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 3:1. Dieses Produkt hat eine gute Dispergierfähigkeit, jedoch eine schlechte Haftfähigkeit und ist daher als Kupferspritzmittel nicht zu gebrauchen.

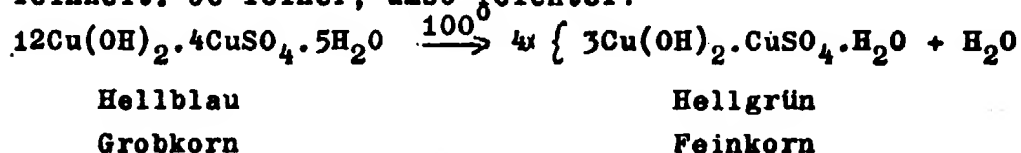
Wird aber der hellblaue Naßkuchen im Trockenschrank bei 110°C so getrocknet, daß der Kuchen möglichst lange mit Heißdampf umspült wird, so erfolgt die Umwandlung in ein hellgrünes Produkt, das wegen seiner feinkristallinen Beschaffenheit und der günstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften für die Verwendung als Kupferspritzmittel im Pflanzenschutz sehr gut geeignet ist.

Analyse: 55-56 % Cu, meist 55,30 - 55,50% Cu.
20,80 - 21,10 % SO_4 .

'10-

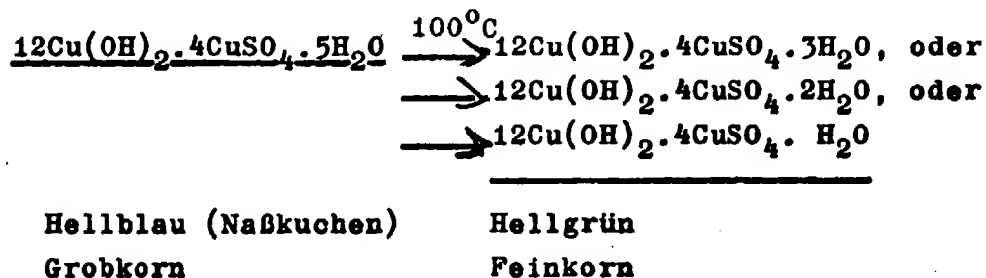
Theorie der Umwandlung der hellblauen zur hellgrünen Form des tribasischen Kupfer(II)-sulfates:

1. Die luftgetrockneten hellblauen basischen Kupfer(II)-sulfate sind durch Trocknen bei 100°C nur sehr schwer in die hellgrüne Form zu bringen. Abhängig von der Kornfeinheit. Je feiner, umso leichter!



2. Der möglichst dicke Naßkuchen wird ebenfalls bei 110°C getrocknet. Siehe oben.

Ebenso wie bei 1. ist auch hier die Abgabe von Kristallwasser die Ursache der Umwandlung des hellblauen basischen Kupfersulfates zu einem hellgrünen Produkt, unter gleichzeitiger Erhöhung des Cu-Gehaltes.
 Von 53,5% auf 55,5% Cu.



Beispiel:

Schnellfällung: 8051 CuSO₄-Lösung (85,15 g Cu/l),
 s = 1,215.

Temperatur: 20°C bei Beginn der Fällung.
 32°C am Ende der Fällung.

NH₃-Verbrauch: ca. 65-70 kg NH₃ (in Form der wässrigen Lösung)

Fällzeit: Hauptmenge: 5 - 6 Minuten.
 Gesamtzeit: ca. 15 Minuten

111.

pH am Ende der Fällung: ca. 6,5

Nach 30 minütiger Rührzeit: pH = 5,5.

Ausführung:

Die CuSO_4 -Lösung wurde in der Wärme mit ca. 1% der zur Fällung benötigten Gesamtammoniakmenge angefällt, durch längeres Stehenlassen (am besten über Nacht) abkühlen lassen, dann filtriert und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Unter intensiver Rührung (eventuell auch Einleiten von Luft) wurde nun diese gereinigte, ammoniumsulfathaltige CuSO_4 -Lösung mit einer konzentrierten Ammoniak-Lösung ($s=0,92$) schnell gefällt.

Farbe der Fällung: Himmelblau.

Formel des gefällten Oxysulfates: $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Der bei der anschließenden Filtration erhaltene hellblaue Filterkuchen wurde wie unter 2. getrocknet und dadurch in das oben genannte, hellgrüne Kupferoxysulfat von hoher Feinkörnigkeit verwandelt.

Die an Ammonsulfat hochkonzentrierten Filtrate müssen eingedampft werden, um Ammonsulfat für die Düngemittelindustrie zu erhalten.

2. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat (Modifikation des Verfahrens 1.)

Gekennzeichnet durch: Umwandlung der hellblauen Fällung von Verfahren 1. durch mehrstündiges Stehen (ca. 20-48 Stunden) der Fällung (unter Rühren, Zimmertemperatur oder auch erhöhter Temperatur, z.B. 30°C) zu einer Fällung mit hellgrüner Färbung unter Aufnahme von CuSO_4 . Es entsteht dabei ein feinstkörniges Kupferoxysulfat.

Beschreibung:

Die bei Verfahren 1. erhaltene feinkristalline, hellblaue Fällung wird unter Rühren bei ca. 30°C (je höher die Tem-

12.

peratur, desto früher die Umwandlung) über einen längeren Zeitraum stehengelassen (z.B. 20-40 Stunden). Es erfolgt dabei unter CuSO_4 -Aufnahme aus dem flüssigen Teil der Fällung die Umwandlung des hellblauen Kupferoxysulfates in ein hellgrünes Produkt.

Die Umwandlung erfolgt unter Eindickung der Fällung und unter Bildung eines außerordentlich feinkörnigen Produktes. Feinkörnigkeit gleichwertig mit den besten Oxychloridprodukten (Kupfer-). Außerdem hat dieses Verfahren den großen Vorteil, daß die Kupferausbeute auf ein Höchstmaß gebracht werden kann (99,7%), weil durch die CuSO_4 -Aufnahme des basischen Kupfer(II)-sulfates nur mehr ein Minimum an Cu^{++} (ca. 0,20g Cu/l, wenn die vorausgehende Fällung darauf abzielt) vorhanden ist.

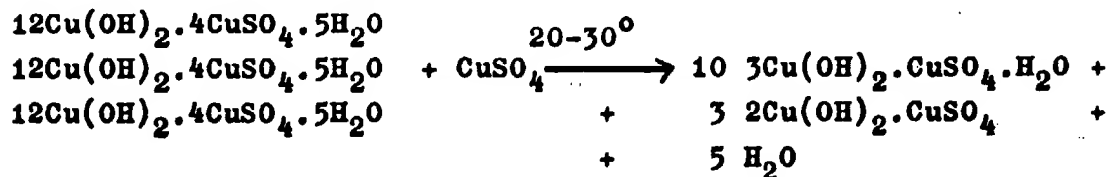
Analyse des so erhaltenen Kupfer(II)-oxysulfates:

54,10 % Cu ; 54,02 % Cu

21,81 % SO_4 ; 21,79 % SO_4 .

ein feinstkörniges, sehr stabiles Produkt.

Theorie der Umwandlung:



Also ein Gemisch von tribasischem und dibasischem Kupfer(II)-sulfat.

Summenformel: $36\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 13\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 53,99% Cu
 21,66% SO_4

Farbe: Hellgrün.

3. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat (Modifikation des Verfahrens 1.)

Gekennzeichnet durch: Die hellblaue Fällung von Verfahren 1.

43.

wird filtriert und der erhaltene hellblaue Kuchen mit warmem Wasser zu einer dickflüssigen Suspension angerührt. Nach mehreren Tagen erfolgt die Umwandlung zu einem brauchbaren, hellgrünen basischen Kupfersulfat.

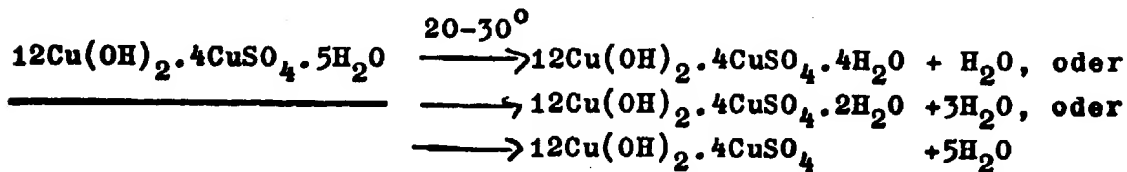
Beschreibung:

Der aus Verfahren 1. erhaltene hellblaue Kuchen wird mit warmem Wasser angeteigt, mit Spuren bis Mindermengen an Cu^{++} versetzt (zwecks Katalysierung des Umwandlungsprozesses) und stehengelassen. Nach ca. 20-50 Stunden wird die Suspension unter Rühren auf ca. 30° erwärmt. Die Umwandlung in die hellgrüne Form erfolgt hier genauso wie bei Verfahren 2. unter Eindickung der Fällung und Bildung eines sehr feinkörnigen Oxysulfates. Diese "ausgereifte" Fällung wird dann filtriert und der Kuchen getrocknet.

Analysenbeispiel:

54,78 % Cu ; 20,53 % SO_4
54,82 % Cu ; 20,54 % SO_4

Theorie der Umwandlung:



Hellblau
Grobkorn

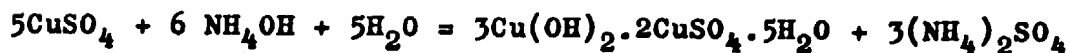
Hellgrün
Feinkorn

Der Kristallwasser-Anteil der Entstehungsprodukte kann variieren. Zumeist hat man es mit Gemischen aus diesen drei Verbindungen zu tun.

- 14.

4. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat durch Direktfällung von konzentrierten CuSO_4 -Lösungen (ca. 85-100 g Cu/l) mit konzentriertem Ammoniak ($s=0,90-0,92$) oder NH_3 -Gas

Gekennzeichnet: Fällung von CuSO_4 -reichen basischen Kupfer(II)-sulfaten vom Typus $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Umwandlung desselben in ein tribasisches Kupfer(II)-sulfat.



Beschreibung:

Reinigung der CuSO_4 -Lösung durch Anfällung mit Ammoniak wie bei Verfahren 1.

Langsamfällung der vorgereinigten, klaren, ammoniumsulfathaltigen CuSO_4 -Lösung mit konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von unter 20°C (am besten zwischen 10 und 15°C).

Läßt den Ammoniak unter intensiver Rührung langsam zufließen. Erhält ein hellgrünes, feinkörniges, basisches Kupfer(II)-sulfat von obiger Zusammensetzung, das sehr labil ist und sich sehr leicht in ein brauchbares, stabiles tribasisches Kupfer(II)-sulfat umwandeln läßt.

Führt die Fällung so, daß der pH-Wert von 6,0 nie überschritten wird. Das CuSO_4 -reiche Fällprodukt ist im Fällungsmedium (Ammonsulfat + CuSO_4) verhältnismäßig gut beständig.

Verdünnung nun diese Fällung mit warmem Wasser auf mindestens das doppelte Volumen. Es tritt sofort die Umwandlung in ein hellblaues, tribasisches Kupfer(II)-sulfat unter Abspaltung von CuSO_4 ein. Es entsteht also auch hier, wie bei Verfahren 1. durch Direktfällung, die Bildung eines hellblauen basischen Kupfer(II)-sulfates von der Formel $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Fällung wird filtriert und der Kuchen gut ausgewaschen. Dieser Kuchen wird wie beim Verfahren 1. weiterbehandelt.

' 13 '.

Ebenso sind die "Umwandlungen" der Fällungsverfahren 2. und 3. auch hier durchführbar.

Die dadurch erhaltenen hellgrünen basischen Kupfer(II)-sulfate sind wegen ihrer hohen Stabilität in Wasser, Feinstkörnigkeit, guten Suspendier- und Haftfähigkeit für die Herstellung von Kupferspritzmitteln gut verwendbar.

Fällungsbeispiel:

1 l CuSO_4 -Lösung (100 g Cu/l) wurden in der Wärme mit 1 - 2ml konzentriertem Ammoniak angefällt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wurde diese gereinigte CuSO_4 -Lösung bei 11°C in ca. 30 Minuten gefällt (Langsamfällung). Lokale pH-Werterhöhungen während der Fällung sind nicht zulässig. Intensive Rührung!

Verbrauch: 144 ml konzentriertes Ammoniak.

Temperatur am Fällungsende: 12°C .

Formel des Fällproduktes: $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Umwandlung dieses labilen basischen Kupfer(II)-sulfates erfolgt wie oben beschrieben.

5. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer(II)-sulfat (Modifikation des Verfahrens 4.)

Gekennzeichnet: Aufspaltung des bei Verfahren 4. gefällten CuSO_4 -reichen basischen Kupfer(II)-sulfates $3\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Aufschlämmen mit Warmwasser und Überführung in das hellblaue tribasische Kupfer(II)-sulfat $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Beschreibung:

Die hellgrüne Fällung von Verfahren 4. wird filtriert und der Kuchen mit nur wenig kaltem Waschwasser gewaschen. Der noch immer unzersetzte hellgrüne Kuchen wird nun mit warmem Wasser aufgeschlämmt und längere Zeit unter Rühren gehalten.

' 16.

Es bildet sich dabei unter Abspaltung von CuSO_4 die hellblaue Form des tribasischen Kupfer(II)-sulfates von der Formel $12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Filtrierte dann diese Aufschlämmung und wiederholt, wenn nötig, wieder den obigen Vorgang der Suspension.

Filtrat: Reine CuSO_4 -Lösung.

Kuchen: Wandelt sich beim Trocknen an der Luft schon um in ein hellgrünes Produkt mit den Analysenwerten: 53,75 % Cu; 20,37 % SO_4 . Entspricht einer Zusammensetzung von: $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Beim Trocknen im Trockenschrank (100°C) entsteht ein hellgrünes Produkt mit den Analysenwerten: 55,19 % Cu; 20,97 % SO_4 .

Entspricht einer Zusammensetzung von:

$12\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Beide Produkte haben eine hohe Schweb- und Haftfähigkeit.

Siehe auch Verfahren 1.